

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—124891

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 41 M 5/26

G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

6906—2H

7247—5D

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月19日

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 25 頁)

⑭ 光記録媒体

① 特 願 昭57—232197

② 出 願 昭57(1982)12月31日

⑦ 発 明 者 南波憲良

東京都中央区日本橋一丁目13番

1号東京電気化学工業株式会社

内

⑧ 発 明 者 浅見茂

東京都中央区日本橋一丁目13番

1号東京電気化学工業株式会社

内

⑦ 発 明 者 黒岩顕彦

東京都中央区日本橋一丁目13番

1号東京電気化学工業株式会社

内

⑦ 発 明 者 中川士郎

東京都中央区日本橋一丁目13番

1号東京電気化学工業株式会社

内

⑪ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番

1号

⑬ 代 理 人 弁理士 石井陽一

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 色素または色素組成物からなる記録層

を、35℃での酸素透過量が $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 以下の樹脂製の基体上に設けしてなることを特徴とする光記録媒体。

2. 色素または色素組成物中に含まれる色素がカルボシアニン色素である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

3. 記録層が色素組成物からなり、色素組成物が、色素と自己酸化性または熱可塑性の樹脂とを含む特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

4. 記録層が色素組成物からなり、色素組成

物が、色素とクエンチャーとを含む特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光記録媒体。

5. クエンチャーが一重項酸素クエンチャーである特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の光記録媒体。

6. 一重項酸素クエンチャーが遷移金属キレート化合物である特許請求の範囲第5項に記載の光記録媒体。

7. 色素または色素組成物からなる記録層を、35℃での酸素透過量が $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 以下の樹脂製の基体上に設けしてなり、記録層上に、35℃での酸素透過量 $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 以下の被覆体を密着してなることを特徴とする光記録媒体。

8. 被覆体が、35℃での酸素透過量

$5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}$  Hg以下の被覆部材からなる特許請求の範囲第7項に記載の光記録媒体。

9. 被覆体が、色素または色素組成物からなる第2の記録層を、35℃での酸素透過量

$5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}$  Hg以下の樹脂製の第2の基体上に設層してなる第2の記録部分と、この第2の記録部分の第2の記録層上に密着してなる被覆部材とからなり、この被覆体の被覆部材を記録層に密着してなる特許請求の範囲第7項に記載の光記録媒体。

10. 基体が書き込み光および読み出し光に対し実質的に透明である特許請求の範囲第8項に記載の光記録媒体。

11. 基体および第2の基体が、書き込み光および読み出し光に対し実質的に透明である特許請求の範囲第9項に記載の光記録媒体。

を、酸素透過量が $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}$  Hg以下の樹脂製の基体上に設層してなる記録部分を有し、この記録部分に記録層を被包するように、35℃での酸素透過量 $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}$  Hg以下の蓋体を連結し、蓋体内部の空隙の酸素分圧を100 mmHg以下としたことを特徴とする光記録媒体。

18. 蓋体が35℃での酸素透過量

$5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}$  Hg以下の蓋部材からなる特許請求の範囲第17項に記載の光記録媒体。

19. 蓋体が、色素または色素組成物からなる第2の記録層を35℃での酸素透過量

$5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}$  Hg以下の樹脂製の第2の基体上に設層してな

る第2の記録部分と、この第2の記録部分を記録部分に連結するための連結部分とからなる特許請求の範囲第17項に記載の光記録媒体。

20. 基体および第2の基体が、書き込み光および読み出し光に対し実質的に透明である特許請求の範囲第19項に記載の光記録媒体。

21. 色素または色素組成物中に含まれる色素がカルボシアニン色素である特許請求の範囲第17項ないし第20項のいずれかに記載の光記録媒体。

22. 記録層が色素組成物からなり、色素組成物が、色素と自己酸化性または熱可塑性の樹脂とを含む特許請求の範囲第17項ないし第21項のいずれかに記載の光記録媒体。

23. 記録層が色素組成物からなり、色素組成物が、色素とクエンチャーとを含む特許請求の範囲第17項ないし第22項のいずれかに記載の光記録媒体。

24. クエンチャーが一重項酸素クエンチャーである特許請求の範囲第17項ないし第23

項のいずれかに記載の光記録媒体。

25. 一重項酸素クエンチャーが遷移金属キレート化合物である特許請求の範囲第24項に記載の光記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### I 発明の背景

##### 技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

##### 先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み出しヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による画像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ビットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このビットにより情報を記録し、このビットを読み出し光で検出して読み出しを行うものがある。

そして、このようなビット形成型の媒体の1例として、基体上に、光吸収色素からなる記録層を設け、色素を融解してビットを形成するものや、ニトロセルロース等の自己酸化性化合物と光吸収色素とを含む記録層を設け、ニトロセルロース等を分解させてビットを形成するものや、熱可塑性樹脂と光吸収色素とからなる記録層を設け、樹脂および色素を融解してビットを形成するものなどが知られている。

このような記録層中に、特に半導体レーザー等の長波長光用の色素、例えばカルボシアニン色素等を用いるときには、室内光中の特に赤色～近赤外光によって、色素が劣化して、書き込

み感度および読み出し信号のS/N比ないしC/N比が低下（保存劣化）したり、読み出し光のくりかえし照射によって、書き込み後の読み出し信号のS/N比等が劣化（再生劣化）したりする不都合がある。

#### II 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであって、その主たる目的は、室内光等での保存劣化と再生劣化の少ない光記録媒体を提供することにある。

本発明者らは、このような目的につき検討を行った結果、上記のような保存劣化と再生劣化は、赤色～近赤外光等によって色素が励起されたとき、エネルギー移動によって一重項酸素が生じ、この一重項酸素が色素を酸化劣化させることによるものであるとの知見を得、このような知見から、本発明を完成するに至った。

すなわち第1の発明は、

色素または色素組成物からなる記録層を、

35℃での酸素透過量が  $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$  以下の樹脂製の基体上に設けしてなることを特徴とする光記録媒体である。

また第2の発明は、

色素または色素組成物からなる記録層を、

35℃での酸素透過量が  $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$  以下の樹脂製の基体上に設けしてなり、記録層上に、35℃での酸素透過量  $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$  以下の被覆体を密着してなることを特徴とする光記録媒体である。

そして第3の発明は、

色素または色素組成物からなる記録層を、

酸素透過量が  $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$  以下の樹脂製の基体上に設けしてなる記録部分を有し、この記録部分に記録層を被包するように、35℃での酸素透過量  $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$  以下の蓋体を連結し、蓋体内部の空隙の酸素分圧を100mmHg以下としたことを特徴とする光記録媒体である。

## Ⅱ 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体の記録層中には、色素が含有される。

用いる色素には、特に制限はなく、カルボシアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、コリンないしコロール系、アントラキノ系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ビリリウムないしチアビリリウム塩系等の色素はいずれも使用可能である。

ただ、このような中で、本発明による効果が大いなのは、カルボシアニン色素である。

カルボシアニン色素の中では下記式〔I〕で示されるものが好ましい。

式〔I〕



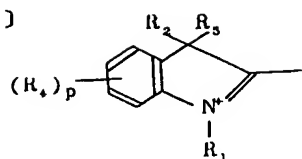
上記式〔I〕において、 $\psi$ および $\phi$ は、芳香族環、例えばベンゼン環、ナフタレン環、フエナントレン環等が縮合してもよいインドール環、チアゾール環、オキサゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環、ピリジン環等をあらわす。

これら $\phi$ および $\psi$ は、同一でも異なつてもよいが、通常は同一のものであり、これらの環には、種々の置換基が結合していてもよい。なお、 $\phi$ は、環中の窒素原子が+電荷をもち、 $\psi$ は、環中の窒素原子が中性のものである。

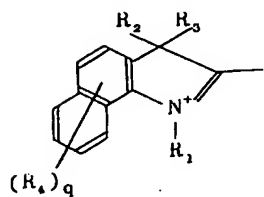
これら $\phi$ および $\psi$ の骨格環としては、下記の式〔 $\phi$ I〕～〔 $\phi$ XV〕で示されるものであることが好ましい。

なお、下記においては、構造は $\phi$ の形で示される。

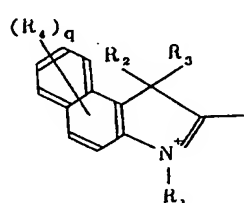
〔Ⅰ〕



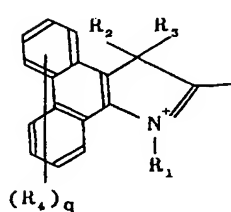
〔Ⅱ〕



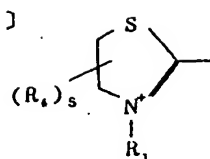
〔Ⅲ〕



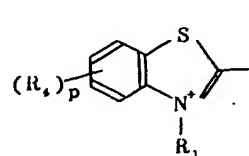
〔Ⅳ〕



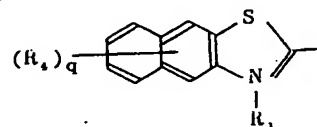
〔Ⅴ〕



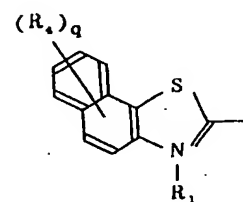
〔Ⅵ〕



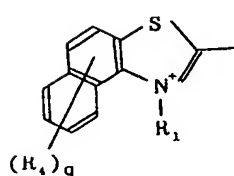
〔Ⅶ〕



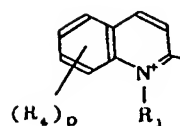
〔Ⅷ〕



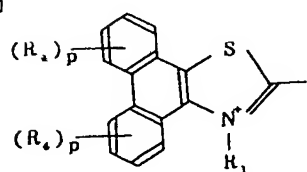
〔Ⅸ〕



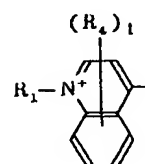
〔Ⅹ〕



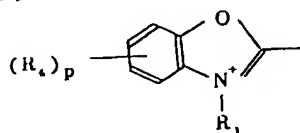
〔Ⅺ〕



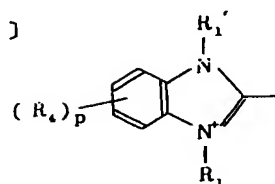
〔Ⅻ〕



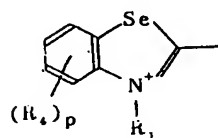
〔Ⅼ〕



〔Ⅽ〕



〔Ⅾ〕



このような各種環において、環中の窒素原子（イミダゾール環では2個の窒素原子）に結合する基  $R_1$  ( $R_1, R_1'$ ) は、置換または非置換のアルキル基またはアリール基である。

このような環中の窒素原子に結合する基  $R_1$ 、 $R_1'$  の炭素原子数には特に制限はない。また、この基がさらに置換基を有するものである場合、置換基としては、スルホン酸基、アルキルアルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アルキルスルホンアミド基、アルコキシオキシ基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、水酸基、ハロゲン原子等いずれであつてもよい。

なお、後述の  $m$  が 0 である場合、 $\phi$  中の窒素原子に結合する基  $R_1$  は、置換アルキルまたはアリール基であり、かつ一電荷をもつ。

さらに、 $\phi$  および  $\psi$  の環が縮合ないし非縮合のインドール環(式〔 $\phi$ I〕~〔 $\phi$ IV〕)である場合、その 3 位には、2 つの置換基  $R_2$ 、 $R_3$  が結合することが好ましい。この場合、3 位に結合する 2 つの置換基  $R_2$ 、 $R_3$  としてはアルキル基またはアリール基であることが好ましい。そして、これらのうちでは、炭素

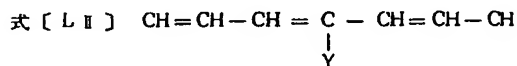
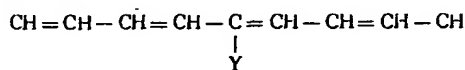
原子数 1 または 2、特に 1 の非置換アルキル基であることが好ましい。

一方、 $\phi$  および  $\psi$  で表わされる環中の所定の位置には、さらに他の置換基  $R_4$  が結合していてもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環残基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、カルボン酸基など種々の置換基であつてよい。そして、これらの置換基の数 ( $p, q, r, s, t$ ) は、通常、0 または 1~4 程度とされる。なお、 $p, q, r, s, t$  が 2 以上であるとき、複数の  $R_4$  は互いに異なるものであつてよい。

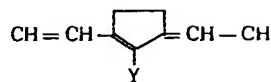
なお、これらのうちでは式〔 $\phi$ I〕~〔 $\phi$ IV〕の縮合ないし非縮合のインドール環を有するものが好ましい。これらは、盗賊性、安定性にすぐれ、きわめて高い反射率を示し、脱み出しの  $C/N$  比がきわめて高くなるからである。

他方、 $L$  は、モノ、ジ、トリまたはテトラカルボシアニン色素を形成するための連結基を表わすが、特に式〔 $L$ I〕~〔 $L$ VII〕のいずれかであることが好ましい。

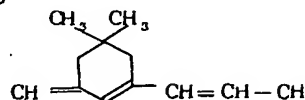
式〔 $L$ I〕



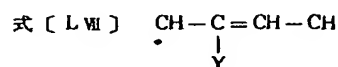
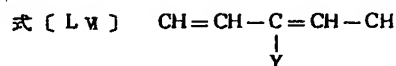
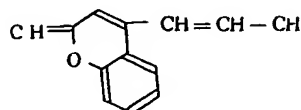
式〔 $L$ III〕



式〔 $L$ IV〕



式〔 $L$ V〕





ここに、 $Y$  は、水素原子または 1 価の基を表わす。この場合、1 価の基としては、メチル基等の低級アルキル基、メトキシ基等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリジン基、エトキシカルボニルピペラジン基などのジ置換アミノ基、アセトキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、メチルチオ基等のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、 $\text{Br}$ 、 $\text{Cl}$  等のハロゲン原子などであることが好ましい。

なお、これら式〔 $L$ I〕~〔 $L$ VII〕の中では、トリカルボシアニン連結基、特に式〔 $L$ II〕、〔 $L$ III〕が好ましい。

さらに、 $X^-$  は陰イオンであり、その好ま

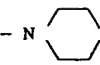
しい例としては、 $I^-$ 、 $Br^-$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $BF_4^-$ 、

$CH_3$ -- $SO_3^-$ 、 $Cl$ -- $SO_3^-$  等を

挙げることができる。


なお、 $m$ は0または1であるが、 $m$ が0であるときには、通常、 $\phi$ の $R_1$ が-電荷をもち、分子内塩となる。

次に、本発明の光吸収色素の具体例を挙げるが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

色素No	$\Phi, \Psi$	$R_1, R_1$	$R_2, R_3$	$R_4$	L	Y	X
D 1	( $\Phi$ I)	$CH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	I
D 2	( $\Phi$ I)	$CH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	$ClO_4$
D 3	( $\Phi$ I)	$C_2H_5$	$CH_3$	—	(L III)	$-N \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$	$ClO_4$
D 4	( $\Phi$ I)	$\left\{ \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\}_3 \begin{smallmatrix} SO_3^- \\ SO_3^- \end{smallmatrix} Na^+$	$CH_3$	—	(L II)	H	—
D 5	( $\Phi$ II)	$CH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	$ClO_4$
D 6	( $\Phi$ III)	$\left\{ \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\}_3 \begin{smallmatrix} SO_3^- \\ SO_3^- \end{smallmatrix} Na^+$	$CH_3$	—	(L II)	H	—
D 7	( $\Phi$ III)	$\left\{ \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\}_3 \begin{smallmatrix} SO_3^- \\ SO_3^- \end{smallmatrix} \cdot HN^+(C_2H_5)_3$	$CH_3$	—	(L III) 	$-N \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} - COOC_2H_5$	—
D 8	( $\Phi$ III)	$C_2H_5$	$CH_3$	—	(L II)	H	$BF_4$
D 9	( $\Phi$ III)	$(CH_2)_3 OCOCH_3$	$CH_3$	—	(L III)	$-N \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$	$ClO_4$
D 10	( $\Phi$ III)	$CH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	$ClO_4$
D 11	( $\Phi$ III)	$CH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	I


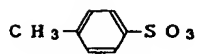

D 12	(Φ I)	$C_{17}H_{35}$	$CH_3$	—	(L II)	H	I
D 13	(Φ I)	$C_4H_9$	$CH_3$	—	(L II)	H	$ClO_4$
D 14	(Φ I)	$C_8H_{16}OCOCH_3$	$CH_3$	—	(L III)	$-N \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	$ClO_4$
D 15	(Φ I)	$C_7H_{14}CH_2OH$	$CH_3$	—	(L II)	H	I
D 16	(Φ II)	$C_8H_{17}$	$CH_3$	—	(L II)	H	$ClO_4$
D 17	(Φ III)	$\begin{pmatrix} C_7H_{14}COO^- \\ C_7H_{14}COOH \end{pmatrix}$	$CH_3$	—	(L II)	H	—
D 18	(Φ III)	"	$CH_3$	—	(L III)	$-N \begin{matrix} \text{Cyclohexyl} \end{matrix} N-COOC_2H_5$	—
D 19	(Φ III)	$C_7H_{14}COOC_2H_5$	$CH_3$	—	(L II)	H	$BF_4$
D 20	(Φ III)	$C_5H_{11}$	$CH_3$	—	(L III)	$-N \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	$ClO_4$
D 21	(Φ III)	$C_{18}H_{37}$	$CH_3$	—	(L II)	H	$ClO_4$
D 22	(Φ III)	$C_8H_{17}$	$CH_3$	—	(L II)	H	I
D 23	(Φ I)	$C_{17}H_{34}COOCH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	I
D 24	(Φ I)	$C_8H_{16}OCOCH_3$	$CH_3$	—	(L III)	$-N \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	I
D 25	(Φ I)	$C_8H_{17}$	$C_2H_5$	—	(L II)	H	I
D 26	(Φ I)	$C_7H_{15}$	$C_2H_5$	—	(L II)	H	I
D 27	(Φ II)	$C_{17}H_{34}COOCH_3$	$CH_3$	—	(L II)	H	$ClO_4$
D 28	(Φ II)	$C_8H_{16}CH_2OCOCH_3$	$CH_3$	—	(L III)	$-N \begin{matrix} \text{Cyclohexyl} \end{matrix} N-COOC_2H_5$	I
D 29	(Φ II)	$C_{17}H_{35}$	$CH_3$	—	(L IV)	$-N \begin{matrix} \text{Cyclohexyl} \end{matrix} N-COOC_2H_5$	$ClO_4$
D 30	(Φ II)	$C_7H_{14}COOCH_3$	$C_2H_5$	—	(L II)	H	$ClO_4$
D 31	(Φ III)	$C_7H_{14}CH_2OH$	$CH_3$	—	(L II)	H	$ClO_4$
D 32	(Φ III)	$C_7H_{14}CH_2OCOC_2H_5$	$CH_3$	—	(L II)	H	I
D 33	(Φ III)	$C_{17}H_{34}COOC_2H_5$	$CH_3$	—	(L III)	$-N \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	I
D 34	(Φ III)	$C_{17}H_{35}$	$CH_3$	—	(L IV)	H	I
D 35	(Φ III)	$C_7H_{15}$	$C_2H_5$	—	(L II)	H	I



D 36	(Φ IV)	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 37	(Φ IV)	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C I O <sub>4</sub>
D 38	(Φ IV)	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	C I O <sub>4</sub>
D 39	(Φ IV)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> C H <sub>2</sub> O C O C H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 40	(Φ V)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4 - C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 41	(Φ V)	C H <sub>3</sub>	4 - C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 42	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H	C I O <sub>4</sub>
D 43	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5 - C I	—	(L III)	N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C I O <sub>4</sub>
D 44	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5 - O C H <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 45	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	( $\begin{smallmatrix} 5 - O C H_3 \\ 5 - O C H_3 \end{smallmatrix}$ )	—	(L II)	H	I
D 46	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L IV)	—	I
D 47	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H	I
D 48	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L I)	H	C I O <sub>4</sub>
D 49	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	C H <sub>3</sub>	I
D 50	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L V)	H	I
D 51	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L V)	H	I
D 52	(Φ VI)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L VII)	—	I
D 53	(Φ VII)	(C H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O C O C H <sub>3</sub>	—	—	(L III)	N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C I O <sub>4</sub>
D 54	(Φ VI)	C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> O H	5 - C I	—	(L II)	H	C I O <sub>4</sub>
D 55	(Φ VII)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H	C I O <sub>4</sub>
D 56	(Φ IX)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H	I
D 57	(Φ IX)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L III)	N  C O O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C I O <sub>4</sub>
D 58	(Φ IX)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L III)	O C H <sub>3</sub>	I
D 59	(Φ X)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(L II)	H	I

D 60	(Φ XII)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	—	(L II)	H	$\text{ClO}_4$
D 61	(Φ XII)	$\text{C}_2\text{H}_5$	—	—	(L II)	H	I
D 62	(Φ XII)	$(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}_3$	—	—	(L II)	$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{ClO}_4$
D 63	(Φ XII)	$\text{C}_2\text{H}_5$	—	—	(L II)	H	I
D 64	(Φ XII)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	—	—	(L III)	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{ClO}_4$
D 65	(Φ XII)	$\text{C}_2\text{H}_5$	—	—	(L III)	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	I
D 66	(Φ XII)	$\text{C}_2\text{H}_5$	—	—	(L II)	H	$\text{ClO}_4$
D 67	(Φ XII)	$\text{C}_2\text{H}_5$	—	—	(L II)	H	$\text{ClO}_4$
D 68	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	4-CH <sub>3</sub>	—	(L II)	H	I
D 69	(Φ VI)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	—	—	(L II)	H	$\text{ClO}_4$
D 70	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	—	—	(L II)	H	$\text{ClO}_4$
D 71	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	5-Cl	—	(L II)	H	$\text{ClO}_4$

D 72	(Φ VI)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	5-Cl	—	(L II)	H	I
D 73	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	$\begin{pmatrix} 5-0\text{CH}_3 \\ 6-0\text{CH}_3 \end{pmatrix}$	—	(L II)	H	I
D 74	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	5-0CH <sub>3</sub>	—	(L IV)	—	I
D 75	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	5-Cl	—	(L III)	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{ClO}_4$
D 76	(Φ VI)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	5-Cl	—	(L III)	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{ClO}_4$
D 77	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	—	—	(L II)	$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{COOC}_2\text{H}_5$	I
D 78	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	—	—	(L II)	H	I
D 79	(Φ VI)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	5-Cl	—	(L II)	H	$\text{ClO}_4$
D 80	(Φ VI)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	5-Cl	—	(L II)	H	$\text{Cl} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{SO}_3$
D 81	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	—	—	(L V)	H	I
D 82	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	—	—	(L VI)	H	I
D 83	(Φ VI)	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	—	—	(L VII)	—	I

D 84	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)	N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C l O <sub>4</sub>
D 85	(Φ VII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(L II)	H	C l O <sub>4</sub>
D 86	(Φ VII)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	—	—	(L II)	H	C l O <sub>4</sub>
D 87	(Φ VII)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	—	—	(L II)	H	I
D 88	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)		C l O <sub>4</sub>
D 89	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)	O C H <sub>3</sub>	I
D 90	(Φ VII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(L II)	H	I
D 91	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	
D 92	(Φ VII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(L III)	N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C l O <sub>4</sub>
D 93	(Φ XI)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	C l O <sub>4</sub>
D 94	(Φ XII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	I
D 95	(Φ XII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)		C l O <sub>4</sub>

D 96	(Φ XII)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	5 - C l	—	(L II)	H	I
D 97	(Φ XII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L III)	N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C l O <sub>4</sub>
D 98	(Φ XII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(L III)	N (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I
D 99	(Φ XIV)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	C l O <sub>4</sub>
D 100	(Φ XIV)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	C l O <sub>4</sub>
D 101	(Φ V)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	C l O <sub>4</sub>
D 102	(Φ VII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	C l O <sub>4</sub>
D 103	(Φ XII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(L II)	H	C l O <sub>4</sub>

このような色素は、大有機化学(朝倉書店)含窒素複素環化合物I 432ページ等に記載された方法に準じて容易に合成することができる。

すなわち、まず対応する $\Phi - CH_3$  ( $\Phi$ は前記 $\Phi$ に対応する環を表わす。)を過剰の $R_1I$  ( $R_1$ はアルキル基またはアリール基)とともに加熱して、 $R_1$ を $\Phi$ 中の窒素原子に導入して $\Phi - CH_3I$ を得る。次いで、これを不飽和ジアルデヒドとアルカリ触媒を用いて脱水縮合すればよい。

このような色素は、単独で記録層を形成することもできる。

あるいは樹脂とともに記録層を形成する。

用いる樹脂としては、自己酸化性のもの、あるいは熱可塑性樹脂が好適である。

記録層に含有される自己酸化性の樹脂は、昇温したとき、酸化的な分解を生じるものであるが、これらのうち、特にニトロセルロースが好

適である。

また、熱可塑性樹脂は、記録光を吸収した色素の昇温により、軟化するものであり、熱可塑性樹脂としては、公知の種々のものを用いることができる。

これらのうち、特に好適に用いることができる熱可塑性樹脂には、以下のようなものがある。

#### i) ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1など。

#### ii) ポリオレフィン共重合体

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレンプロピレンターポリマー(EPT)など。

この場合、モノマーの重合比は任意のもの

のとすることができる。

#### iii) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエーテル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### iv) 塩化ビニリデン共重合体

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリルニトリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとする

ことができる。

#### v) ポリスチレン

#### vi) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリルニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン-アクリルニトリル-ブタジエン共重合体(ABS樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体(SMA樹脂)、スチレン-アクリルエステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとする

#### vii) スチレン型重合体

例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,5-ジクロルスチレン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ビニルピリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体、例えば、

$\alpha$ -メチルスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体。

viii) クマロン-インデン樹脂

クマロン-インデンスチレンの単独または共重合体。

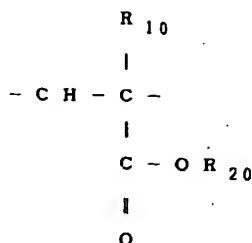
ix) テルペン樹脂ないしピコライト

例えば、 $\alpha$ -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂や $\beta$ -ピネンが得られるピコライト。

x) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。

式



成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする単独重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

xi) ポリアクリルニトリル

xii) アクリルニトリル共重合体

例えば、アクリルニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリルニトリル-スチレン共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリルニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリルニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、アクリルニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

xiii) ダイアセトンアクリルアミドポリマー

アクリルニトリルにアセトンを作作用させた

上記式において、 $R_{10}$ は、水素原子またはアルキル基を表わし、 $R_{20}$ は、置換または非置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、 $R_{10}$ は、水素原子または炭素原子数1~4の低級アルキル基、特に水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、 $R_{20}$ は、置換、非置換いずれのアルキル基であってもよいが、アルキル基の炭素原子数は1~4であることが好ましく、また $R_{20}$ が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基（特にジアルキルアミノ基）であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形

ダイアセトンアクリルアミドポリマー。

xiv) ポリ酢酸ビニル

xv) 酢酸ビニル共重合体

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重合体など。

共重合比は任意のものであってよい。

xvi) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチルエーテルなど。

xvii) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等の通常のホモナイロンの他、ナイロン6/66/610、ナイロン6/66/12、ナイロン6/66/11等の重合体や、場合によっては変性ナイロンであってもよい。

## xviii) ポリエステル

例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバステン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。そして、これらのうちでは、特に脂肪族二塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えば無水フタル酸とグリセリンとの縮合物であるグリブタル樹脂を、脂肪酸、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

## xix) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用さ

れる。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができ。

## xx) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂。

特に、グリコール類と、ジイソシアネート類との縮合によって得られるポリウレタン樹脂、就中アルキレングリコールとアルキレンジイソシアネートとの縮合によって得られるポリウレタン樹脂が好適である。

## xxi) ポリエーテル

スチレンホルマリン樹脂、環状アセタールの開環重合物、ポリエチレンオキシドおよびグリコール、ポリプロピレンオキシドおよびグリコール、プロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、ポリフェニレンオキシドなど。

## xxii) セルロース誘導体

有機酸エステル、エーテルないしこれらの混合物。

## xxiii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタンカーボネート、ポリジオキシジフェニルエタンカーボネート、ジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。

## xxiv) 上記 i) ~ xxiii) の 2 種以上のブレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。

なお、自己酸化性または熱可塑性の樹脂の分子量等は種々のものであってよい。

このような自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂樹脂と、前記の色素とは、通常、重量比で 1 対 0.1 ~ 100 の広範な量比にて設けられる。

このような記録層には、クエンチャーが含まれることが好ましい。

クエンチャーとしては、種々のものを用いることができるが、特に、色素が励起して一重項酸素が生じたとき、一重項酸素から電子移動ないしエネルギー移動をうけて励起状態となり、自ら基底状態にもどるとともに、一重項酸素を三重項状態に変換する一重項酸素クエンチャーであることが好ましい。

一重項酸素クエンチャーとしても、種々のものを用いることができるが、特に、再生劣化が減少すること、そして色素との相溶性が良好であることなどから、遷移金属キレート化合物であることが好ましい。この場合、中心金属としては、Ni、Co、Cu、Mn 等が好ましく、特に、下記の化合物が好適である。

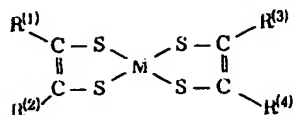
## 1) アセチルアセトナートキレート系

Q1 Ni(II) アセチルアセトナート

Q2 Cu(II) アセチルアセトナート

Q3 Mn(III) アセチルアセトナート

Q4 Co(II) アセチルアセトナート

2) ビズジチオ- $\alpha$ -ジケトン系

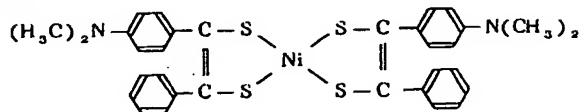
ここに、 $R^{(1)} \sim R^{(4)}$ は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を表わし、 $M$ は2価の遷移金属原子を表わす。

この場合、 $M$ は一電荷をもち、4級アンモニウムイオン等と塩を形成してもよい。

Q5 Ni(II) ジチオベンジル

Q6 Ni(II) ジチオビアセチル

Q7



また、上記構造の $M$ は一電荷をもつて、アニオンと塩を形成してもよく、さらには $M$ の上下には、さらに他の配位子が結合していてもよい。

このもうななものとしては、下記の商品が市販されている。

Q10 PA-1001 (商品名 三井東圧フアイン

株式会社製)

Q11 PA-1002 (同 上)

Q12 PA-1003 (同 上)

Q13 PA-1005 (同 上)

Q14 PA-1006 (同 上)

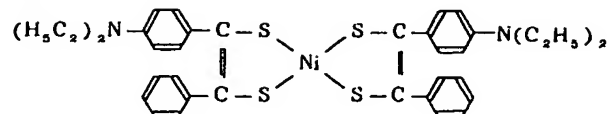
Q15 Co-ビス(ベンゼン-1, 2-ジチオール)テトラ ブチル アンモニウム塩

Q16 Co-ビス(0-キシレン-4, 5-ジチオール)テトラ(1-ブチル)アンモニウム塩

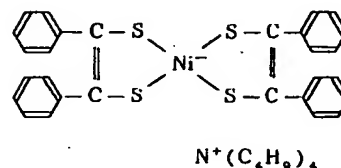
Q17 Ni-ビス(ベンゼン-1, 2-ジチオール)テトラ ブチル アンモニウム塩

Q18 Ni-ビス(0-キシレン-4, 5-ジチ

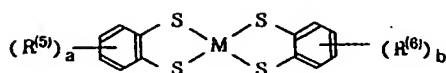
Q8



Q9



3) ビスフェニルジチオール系



ここに、 $R^{(5)}$ および $R^{(6)}$ は、メチル基などのアルキル基、あるいはClなどのハロゲン原子等を表わし、 $M$ はNi等の2価の遷移金属原子を表わす。さらに、 $a$ および $b$ は、それぞれ、0または4以下の整数である。

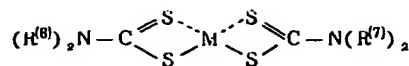
オール)テトラ ブチル アンモニウム塩

Q19 Ni-ビス(5-クロロベンゼン-1, 2-ジチオール)テトラ ブチル アンモニウム塩

Q20 Ni-ビス(3,4,5,6-テトラメチルベンゼン-1, 2-ジチオール)テトラ ブチル アンモニウム塩

Q21 Ni-ビス(3,4,5,6-テトラクロロベンゼン-1, 2-ジチオール)テトラ ブチル アンモニウム塩

4) ジチオカルバミン酸キレート系



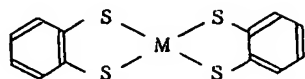
ここに、 $R^{(7)}$ および $R^{(8)}$ はアルキル基を表わす。また、 $M$ は2価の遷移金属原子を表わす。

Q22 Ni-ビス(ジブチル ジチオカルバミン酸)[アンチゲン NBC (住友化学社製)]

5) ビスフェニルチオール系

Q23 Ni-ビス(オクチルフェニル)サルファイド

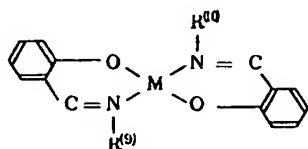
6) チオカテコールキレート系



ここに、Mは2価の遷移金属原子を表わす。また、Mは一電荷をもち、アニオンと塩を形成していてもよく、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

Q24 Ni-ビス(チオカテコール)テトラブチルアンモニウム塩

7) サリチルアルデヒドオキシム系



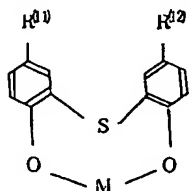
ル)フェノール

Q34 Cu(II) - [N-フェニルホルムイミドイル]フェノール

Q35 Ni(II) サリチルアルデヒドフェニルヒドラゾン

Q36 Ni(II) サリチルアルデヒドオキシム

8) チオビスフェノレートキレート系



ここに、Mは前記と同じであり、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は、アルキル基を表わす。またMは一電荷をもち、アニオンと塩を形成していてもよい。

Q37 Ni(II) n-ブチルアミノ[2,2'-チオビス(4-tert-オクチル)-フェノレート][Cyasorb-UV-1084(ア

ここに、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は、アルキル基を表わし、Mは2価の遷移金属原子を表わす。

Q25 Ni(II) 0-N-イソプロピルホルムイミドイル)フェノール

Q26 Ni(II) 0-(N-ドデシルホルムイミドイル)フェノール

Q27 Co(II) 0-(N-ドデシルホルムイミドイル)フェノール

Q28 Cu(II) 0-(N-ドデシルホルムイミドイル)フェノール

Q29 Ni(II) 2,2'-[エチレンビス(ニトリロメチリジン)]-ジフェノール

Q30 Co(II) 2,2'-[エチレンビス(ニトリロメチリジン)]-ジフェノール

Q31 Ni(II) 2,2'-[1,8-ナフチレンビス(ニトリロメチリジン)]-ジフェノール

Q32 Ni(II) - [N-フェニルホルムイミドイル]フェノール

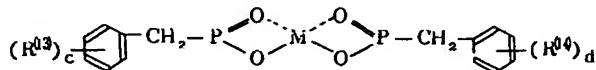
Q33 Co(II) - [N-フェニルホルムイミドイル

メリカン シアナミド Co., Ltd.)]

Q38 Co(II) n-ブチルアミノ[2,2'-チオビス(4-tert-オクチル)-フェノレート]

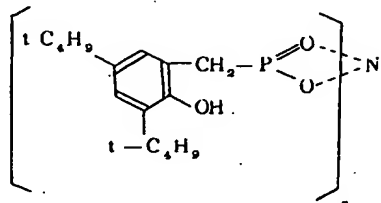
Q39 Ni(II) 2,2'-チオビス(4-tert-オクチル)フェノレート

9) 亜ホスホン酸キレート系



ここに、Mは前記と同じであり、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、アルキル基、水酸基等の置換基を表わす。

Q40





この他、他のクエンチャーとしては、下記のようなものがある。

10) ペンゾエート系

Q51 既存化学物質 3-3040〔チヌビン-120(チバガイギー社製)〕

11) ヒンダードアミン系

Q52 既存化学物質 5-3732〔SANOL LS-770(三共製薬社製)〕

このようなクエンチャーは、公知の方法に従い合成される。

そして、クエンチャーは、前記色素1モルあたり、一般に0.05~12モル、特に0.1~1.2モル程度含有される。本発明によればクエンチャー含有量を、通常の場合より少なくすることができる。

ところで、このようなクエンチャーは、用いる色素の吸収極大波長よりも、その吸収極大波長が50nm以上長波長であることが好ましい。

クエンチャーの吸収極大波長が、色素の吸

収極大波長よりも50nm長波長であるときには、室内光等の下での一重項酸素クエンチャーの励起はほとんど無視でき、クエンチング効果の減少による色素の酸化劣化が減少し、環境光下での保存性が格段と向上する。

なお、装置を小型化するためには、書き込みおよび読み出しの光源として、好ましくは750、780、830nmの半導体レーザーあるいは633nmのHe-Neレーザー等を用いることが好ましいので、一重項酸素クエンチャーの吸収極大波長は680nm以上、特に680~1500、より一層好ましくは800~1500nmにあることが好ましい。

さらに、読み出し光の波長における用いる色素(2種以上用いるときにはその実効値)および一重項酸素クエンチャーの吸収係数をそれぞれ、 $\epsilon_D$ および $\epsilon_Q$ としたとき $\epsilon_D/\epsilon_Q$ は3以上であることが好ましい。

なお、色素を2種以上併用して用いるときには、色素の吸収極大波長と $\epsilon_D$ とは、濃度

に依じた相加平均実効値である。

このような値となることにより、読み出し光の照射時のクエンチャーの励起がきわめて小さくなり、一重項酸素による再生劣化はきわめて小さくなる。

このような吸収特性をもつクエンチャーは用いる光源および色素に応じ、適宜選択して使用される。

なお、半導体レーザーを用いるときにおいて、このようなより好ましい特性をもつクエンチャーとしては、上記のうち、Q7、Q8、Q9、Q10、Q11、Q12、Q13、Q14、Q18、Q19、Q20、Q21、Q22、Q37、Q40、Q51、Q52等がある。

このような記録層を設けるには、一般に常法に従い塗設すればよく、その厚さは、一般に、0.03~2 $\mu$ mとされる。あるいは、色素とクエンチャーのみで記録層を形成するときには、蒸着、スパッタリング等によってもよい。

なお、このような記録層には、この他、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可視光吸収剤、溶剤、難燃剤、安定剤、分散剤等が含有されていてもよい。

なお、塗布に用いる溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸ブチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系などを用いればよい。

このような記録層を設ける樹脂製の基体の35℃での酸素透過量は、 $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下でなければならない。

これより大きな値となると、酸素遮断能がなくなり、保存劣化および再生劣化の点で実用に耐えない。

このような基体は、通常1～1.5mm程度の厚さとされる。従って、上記のような酸素透過量をもつ基体としては、以下のようなものがある。

なお、樹脂製基体の35℃での酸素透過量が、 $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下となるとより一層好ましい結果をうる。

樹脂	酸素透過量	
	$\times 10^{-12}$	$\text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$
塩化ビニル	5	
ナイロン6	4	
ポリエチレンテレフタレート (PET)	2	
ポリ3フッ化塩化エチレン	1	
ポリ塩化ビニリデン	0.5	
ポリビニルアルコール	0.2	

なお、用いる基体は、通常、これら単独から形成されるが、場合によっては、これらの複合材料として形成されたものであってもよい。このような基体上に形成される記録層は、その表面が酸素から遮断されるようにして使用される。

記録層表面を酸素と遮断するには、種々の方法が可能であり、基体および記録層を酸素不透

過性の材料で被覆したり、酸素を遮断した状態でケーシング中に収納したりすることが可能である。

これらのうち、特に好ましい構造としては、以下のようなものがある。

第1は、記録層上に、上記の酸素透過量 $5 \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下の被覆体を密着する構造である。

このような場合、被覆体は、前記の基体と同種の材質からなり、酸素透過量 $5 \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下で、厚さ1.0～1.5mm程度の被覆部材から構成し、この被覆部材を記録層と密着させてもよい。

このような場合には、通常、基体を、書き込み光および読み出し光に対し実質的に透明（透過率80%以上）とする。

あるいは、前記の記録層と同一の第2の記録層を、上記の酸素透過量以下の、前記と同じ第2の基体上に設けて第2の記録部分とし、この第2の記録部分の第2の記録層上に被覆部材

を密着して被覆体とし、この被覆体の被覆部材の他方の面を記録層に密着してもよい。

このような場合には、被覆部材の酸素透過量も、通常、上記と同一とする。また、基体および第2の基体は、書き込み光および読み出し光に対し、実質的に透明なものとする。

これに対し、第2の構造としては、前記の基体上に前記の記録層を有する記録部分に、記録層を被覆するように、酸素透過量 $5 \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下の蓋体を連結し、蓋体内部の蓋体内壁面と記録層間の空隙の酸素分圧を100mmHg以下とするものである。

このような場合、100mmHgより大きい酸素分圧では、色素の劣化が生じる。なお、酸素分圧を100mmHg以下とするには、窒素、アルゴン、キセノン、ヘリウム等の不活性ガスで置換するのが一般的である。

そして、蓋体を、上記の酸素透過量で、厚さ1.0～1.5mm程度の蓋部材から形成し、

これを記録部分と気密に連結する。

あるいは、前記と同様、第2の記録層を前記と同様、酸素透過量  $5 \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以下の第2の基体上に設層して第2の記録部分を形成し、これに連結部分を連結して蓋体とし、この蓋体の連結部分を記録部分に連結し、記録層間に所定の酸素分圧の空隙を形成する。

このような場合、基体および第2の基体は、書き込み光および読み出し光に対して、実質的に透明なものとする。

これらにおいて、透明な基体であって、かつ前記の酸素透過量をもつものとしては、ナイロン6、ポリ3フッ化塩化エチレン、ポリ塩化ビニリデン、PET、ポリビニルアルコール等がある。

なお、各基体中には、紫外線吸収剤や可視光吸収剤などを含有させることもできる。

このような基体の形状は使用用途に応じ、テープ、ディスク、ドラム、ベルト等いずれで

このようにして形成されたピットは、やはり媒体の走行ないし回転下、上記の波長の読み出し光の反射光ないし透過光、特に反射光を検出することにより読み出される。

なお、記録層に熱可塑性樹脂を用いるときには、一旦記録層に形成したピットを光ないし熱で消去し、再書き込みを行うこともできる。

また、記録ないし読み出し光としては、He-Neレーザー等を用いることもできる。

#### V 発明の具体的効果

本発明では酸素透過量の低い樹脂基体を用いるので、一重項酸素による色素の酸化劣化による、再生劣化と環境光下での長期保存下での保存性の悪化が格段と減少する。

この場合、クエンチャー量が少なくても、これらの不都合はない。

そして、良好な書き込み感度と読み出しのS/NないしC/N比をうる。

本発明者らは、本発明の効果を確認するため

あってもよい。

なお、基体は、通常、トラッキング用の溝を有する。また、必要に応じ、反射層等の下地層や蓄熱層などを有するものであってもよい。

また、記録層上には、必要に応じ、透明基体を用いるときに裏面として機能する反射層や、各種最上層保護層、ハーフミラー層などを設けることもできる。

#### IV 発明の具体的作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において、記録光をパルス状に照射する。このとき、記録層中の色素の発熱により、自己酸化性の樹脂が分解するか、あるいは熱可塑性樹脂や、色素が融解し、ピットが形成される。

この場合、特に、トリないしテトラカルボンアニン色素を用いるときには、750、780、830nmの波長の記録半導体レーザー、ダイオードなどを用いたとき、きわめて良好な書き込みを行うことができる。

種々の実験を行った。

以下にその1例を示す。

#### 実験例

上記色素No. D10, D16, D21, D70と、下記表1に示される樹脂(R)と、クエンチャー(Q)とを用い、表1に示される量比にて、所定の溶媒中に溶解し、直径15cmの基板上に、0.07μmの厚さに塗布設層して、各種光記録部分を得た。

この場合、表1において、NCは、窒素含量11.5~12.2%、JIS K6703にもとづく粘度20秒のニトロセルロースである。

また、CIは、クフロンーインデン樹脂(日鉄化学社製V-120数平均分子量730)、NYは、6,6-ナイロン(数平均分子量3万)、PSは、ポリスチレン(数平均分子量3万)をそれぞれ表わす。

さらに、用いたクエンチャーは、上記にて例示したもののNo.で示される。

加えて、基体材質のPMMAはポリメチルメタクリレート、PCはポリカーボネート、NYはナイロン6、PVdはポリ塩化ビニリデンである。

そして、表1には、R/Dと、Q/Dの重量比と、各基板の酸素透過量とが併記される。

このようにして得た光記録部分を用い、これをポリ塩化ビニリデン製の1.2mm厚の被覆部材を介して密着して、サンプルNo. 1~8、10~19を得た。

また、光記録部分の一对をアルミニウム製の連結部材を介して、一体化し、空隙長0.5mmにて、記録層間の空隙を760mmHg、酸素分圧50mmHgにてAr置換してサンプルNo. 9を得た。

このようにして作成した各サンプルにつき、これを1800rpmで回転させながら、基体裏面側からAlGaAs-GaAs半導体レーザー記録光(830nm)を1μmφに集光し

(集光部出力10mW)、パルス巾100nsec、所定周波数で、パルス列状に照射して、書き込みを行った。

この後、1mWの半導体レーザー(830nm)読み出し光を、1μsec巾、3KHzのパルスとして基体裏面側から照射して、ディスク表面におけるピーク-ピーク間の当初のC/N比を測定した。

次いで、書き込みの後の媒体に、赤外線ランプを24時間照射し、照射後、さらに、上記読み出し光を5分間照射して、C/N比を測定した。

これらの結果を表1に示す。

表 1

サンプル No.	色 素 (D) No.	クエンチャー (Q) No.	樹 脂 (R)	R/D	Q/D	基 体	基 体 酸素透過量 (cc・cm/cm <sup>2</sup> ・ sec・cmHg)	C/N比 (dB)	赤外線読み出し光 照射後のC/N比(dB)
1	D10	—	NC	0.6	0	PMMA	$8 \times 10^{-8}$	51	27
2	"	—	"	"	"	PC	$1 \times 10^{-10}$	50	29
3	"	—	"	"	"	NY6	$4 \times 10^{-12}$	52	50
4	"	—	"	"	"	PVd	$5 \times 10^{-13}$	53	52
5	"	Q14	"	"	0.2	PMMA	$8 \times 10^{-8}$	51	42
6	"	"	"	"	"	NY6	$4 \times 10^{-12}$	52	52
7	"	"	"	"	0.4	PMMA	$8 \times 10^{-8}$	51	51
8	"	"	"	"	"	NY6	$4 \times 10^{-12}$	52	52
9	D10	Q14	NC	0.6	0.4	NY6	$4 \times 10^{-12}$	52	52

10	D 1 6	—	—	0	0	PMMA	$8 \times 10^{-8}$	5 1	2 5
11	"	—	—	0	0	NY 6	$4 \times 10^{-12}$	5 1	5 1
12	D 2 1	—	NY	0 . 6	0	PMMA	$8 \times 10^{-8}$	5 1	2 5
13	"	—	"	"	"	NY 6	$4 \times 10^{-12}$	5 1	5 0
14	"	Q 1 4	"	"	0 . 2	PMMA	$8 \times 10^{-8}$	5 1	4 0
15	"	"	"	"	"	NY 6	$4 \times 10^{-12}$	5 1	5 1
16	"	"	"	"	0 . 4	PMMA	$8 \times 10^{-8}$	5 1	5 1
17	"	"	"	"	"	NY 6	$4 \times 10^{-12}$	5 1	5 1
18	D 7 0	Q 1 0	CI	0 . 6	0 . 2	PV d	$5 \times 10^{-13}$	5 1	5 1
19	D 7 0	Q 1 0	PS	0 . 6	0 . 2	PV d	$5 \times 10^{-13}$	5 1	5 1

表 1 に示される結果から、本発明の効果があ  
きらかである。

#### 実験例 2 .

実験例 1 のサンプル No . 1 3 , 1 5 , 1 7 ~  
1 9 を用い、実験例 1 と同様に書き込みを行っ  
たのち、赤外線ヒーターを用い、媒体を 1 5 0  
で、1 5 秒間加熱して消去を行ったところ、各  
媒体とも、くりかえし複数回の消去、再書き込  
みが良好にできることが確認された。

出 願 人 東京電気化学工業株式会社  
代 理 人 弁 理 士 石 井 陽 一

#### 手続補正書 (自発)

昭和 5 8 年 2 月 2 8 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

#### 1 . 事件の表示

昭和 5 7 年特許願第 2 3 2 1 9 7 号

#### 2 . 発明の名称

光記録媒体

#### 3 . 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号  
名 称 ( 3 0 6 ) 東京電気化学工業株式会社  
代表者 栗 野 福 次 郎

#### 4 . 代 理 人

住 所 〒 1 7 1  
東京都豊島区西池袋五丁目 1 7 番 1 1 号  
矢部ビル 1 階 電話 9 8 8 - 1 6 8 0  
石井特許事務所 9 7 1 - 4 9 7 8  
氏 名 ( 8 2 8 6 ) 弁 理 士 石 井 陽 一

#### 5 . 補正の対象

明細書

#### 6 . 補正の内容

別紙のとおり。ただし、明細書の序言 (内容に変更なし)。



手続補正書 (自発)

6. 補正の内容

昭和58年 6月25日

特許庁長官 若杉和夫殿



## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第232197号

## 2. 発明の名称

光記録媒体

## 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋一丁目13番1号

名 称 (306) ティーディーケイ株式会社

代表者 大 蔵 寛

## 4. 代理人

〒171

住 所 東京都豊島区西池袋五丁目17番11号

矢部ビル1階 電話 988-1680

石井特許事務所 971-4978

氏 名 (8286) 弁理士 石 井 陽

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

明細書の「3. 発明の詳細な説明」の欄の記載を、下記のとおり補正する。

I) 第43ページ第15行に、「Ni, Co, Cu, Mn」とあるを、「Ni, Co, Cu, Mn, Pd, Pt」と補正する。

II) 第43ページ第17行～第52ページ第8行までの記載を、下記のとおり補正する。

I) アセチルアセトナートキレート系

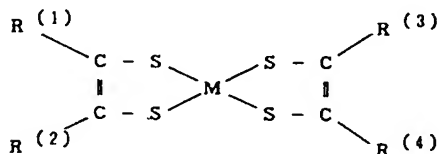
Q 1 Ni (II) アセチルアセトナート

Q 2 Cu (II) アセチルアセトナート

Q 3 Mn (III) アセチルアセトナート

Q 4 Co (II) アセチルアセトナート

## 2) ビスジチオ-α-ジケトン系



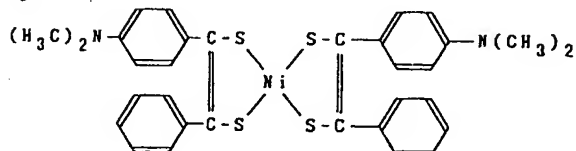
ここに、R(1)、R(4)は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を表わし、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

この場合、Mは-電荷をもち、4級アンモニウムイオン等のカチオンと塩を形成してもよい。

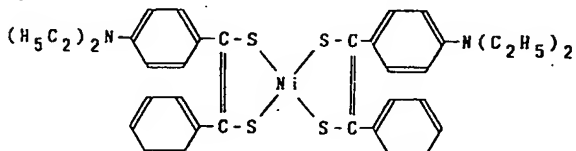
Q 5 Ni (II) ジチオベンジル

Q 6 Ni (II) ジチオビアセチル

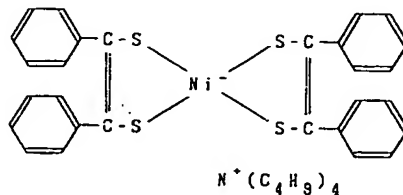
Q 7



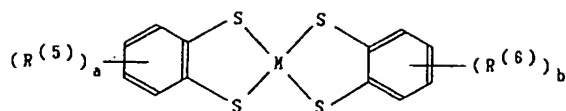
Q 8



Q 9



## 3) ビスフェニルジチオール系



ここに、 $R^{(5)}$  および  $R^{(6)}$  は、メチル基などのアルキル基、あるいはClなどのハロゲン原子等を表わし、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。さらに、aおよびbは、それぞれ、0または4以下の整数である。

また、上記構造のMは一電荷をもって、カチオンと塩を形成してもよく、さらにはMの上下には、さらに他の配位子が結合しているもよい。

このようなものとしては、下記のものがある。

Q10 PA-1001 (商品名 三井東圧

ウム

Q19 Ni-ビス(5-クロロベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

Q20 Ni-ビス(3,4,5,6-テトラメチルベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

Q21 Ni-ビス(3,4,5,6-テトラクロロベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

## 4) ジチオカルバミン酸キレート系



ここに、 $R^{(7)}$  および  $R^{(8)}$  はアルキル基を表わす。また、MはNi, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

Q11 PA-1002 (同上 Ni-ビス(トルエンジチオール)テトラ(ヒープチル)アンモニウム)

Q12 PA-1003 (同上)

Q13 PA-1005 (同上 Ni-ビス(ジクロロベンゼン)テトラ(ヒープチル)アンモニウム)

Q14 PA-1006 (同上 Ni-ビス(トリクロロベンゼンジチオール)テトラ(ヒープチル)アンモニウム)

Q15 Co-ビス(ベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

Q16 Co-ビス(オ-キシレン-4,5-ジチオール)テトラ(ヒープチル)アンモニウム

Q17 Ni-ビス(ベンゼン-1,2-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

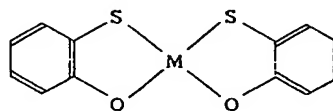
Q18 Ni-ビス(オ-キシレン-4,5-ジチオール)テトラブチルアンモニウム

Q22 Ni-ビス(ジブチルジチオカルバミン酸)(アンチゲンNBC(住友化学社製))

## 5) ビスフェニルチオール系

Q23 Ni-ビス(オクチルフェニル)サルファイド

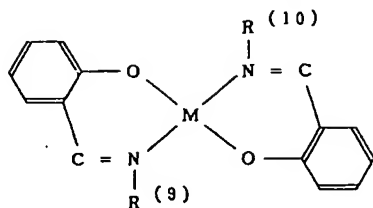
## 6) チオカテコールキレート系



ここに、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。また、Mは一電荷をもち、カチオンと塩を形成してもよく、ベンゼン環は置換基を有しているもよい。

Q24 Ni-ビス(チオカテコール)テトラブチルアンモニウム塩

## 7) サリチルアルデヒドオキシム系



ここに、R(9) および R(10) は、アルキル基を表わし、M は、Ni, Co, Cu, Pd, Pt 等の遷移金属原子を表わす。

Q 25 Ni(II) o - (N - イソプロピルホルムイミドイル) フェノール

Q 26 Ni(II) o - (N - ドデシルホルムイミドイル) フェノール

Q 27 Co(II) o - (N - ドデシルホルムイミドイル) フェノール

Q 28 Cu(II) o - (N - ドデシルホルムイミドイル) フェノール

Q 29 Ni(II) 2, 2' - (エチレンビス(ニトリロメチリジン)) - ジフェノール

Q 30 Co(II) 2, 2' - (エチレンビス(ニトリロメチリジン)) - ジフェノール

Q 31 Ni(II) 2, 2' - (1, 8 - ナフチレンビス(ニトリロメチリジン)) - ジフェノール

Q 32 Ni(II) - (N - フェニルホルムイミドイル) フェノール

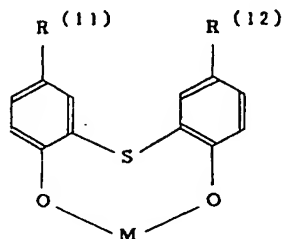
Q 33 Co(II) - (N - フェニルホルムイミドイル) フェノール

Q 34 Cu(II) - (N - フェニルホルムイミドイル) フェノール

Q 35 Ni(II) サリチルアルデヒドフェニルヒドラゾン

Q 36 Ni(II) サリチルアルデヒドオキシム

## 8) チオビスフェノレートキレート系



ここに、M は前記と同じであり、R(11) および R(12) は、アルキル基を表わす。また M は一電荷をもち、カチオンと塩とを形成していてもよい。

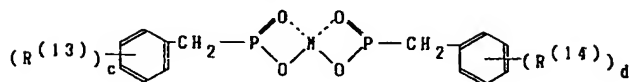
Q 37 Ni(II) n - プチルアミノ(2, 2' - チオビス(4 - tert - オクチル) - フェノレート) (Cyasorb - UV - 1084 (アメリカン・シアナミド Co., Ltd.))

Q 38 Co(II) n - プチルアミノ(2,

2' - チオビス(4 - tert - オクチル) - フェノレート)

Q 39 Ni(II) - 2, 2' - チオビス(4 - tert - オクチル) - フェノレート

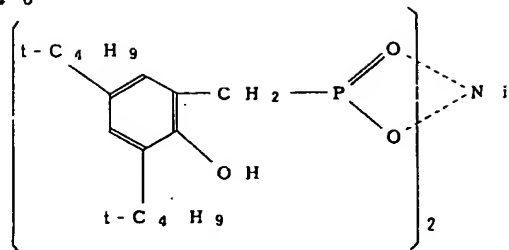
## 9) 亜ホスホン酸キレート系



ここに、M は前記と同じであり、R(13) および R(14) は、アルキル基、水酸基等の置換基を表わす。



Q 4 0



この他、他のクエンチャーとしては、下記の  
ようなものがある。

## 10) ベンゾエート系

Q 4 1 既存化学物質 3 - 3 0 4 0 (チヌビ  
ン - 1 2 0 (チバガイギー社製))

## 11) ヒンダードアミン系

Q 4 2 既存化学物質 5 - 3 7 3 2 ( SANOL  
LS - 7 7 0 (三共製薬社製))